

ORGANIC EL ELEMENT

Publication number: JP2001068272 (A)

Publication date: 2001-03-16

Inventor(s): ARAI MICHIO; NAKATANI KENJI

Applicant(s): TDK CORP

Classification:

- international: *H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; H01L51/50; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): H05B33/22*

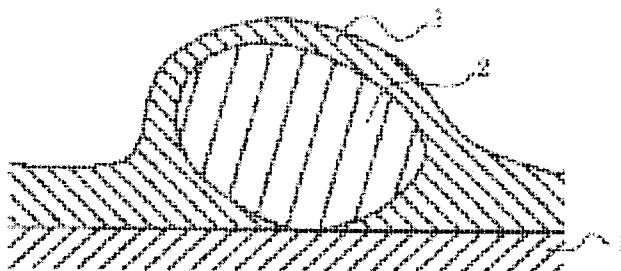
- European:

Application number: JP19990236697 19990824

Priority number(s): JP19990236697 19990824

Abstract of JP 2001068272 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic EL element of high quality free from partial short-circuiting between electrodes, or an approximate short-circuiting condition therebetween, precluded from erroneous light emission and display unevenness caused by generation of a leak current, and enhanced in its yield. **SOLUTION:** This element has a hole injection electrode 1, an electron injection electrodes, and an organic layer 3 contributing to light emitting function therebetween. The organic layer 3 containing a hole injection-transporting material is provided on the hole injection electrode 1, and the layer 3 is heat-treated at a glass transition temperature T_g or more of the hole injection-transporting material contained.



Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

e)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-68272

(P2001-68272A)

(43) 公開日 平成13年3月16日 (2001.3.16)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

H 0 5 B 33/22

H 0 5 B 33/22

C 3 K 0 0 7

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願平11-236697

(22) 出願日

平成11年8月24日 (1999.8.24)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋一丁目13番1号

(72) 発明者 荒井 三千男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 中谷 賢司

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 3K007 AB00 AB05 BB01 BB06 CA00

CA01 CA02 CA04 CB01 DA00

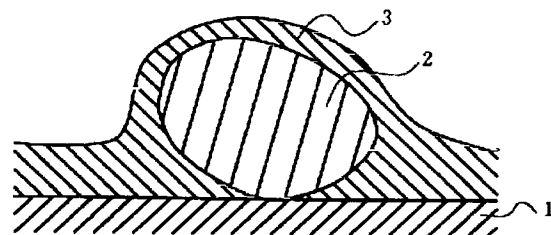
DB03 EB00 FA01 FA02

(54) 【発明の名称】 有機EL素子

(57) 【要約】

【課題】 電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現する。

【解決手段】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極1上にはホール注入輸送性材料を含有する有機層3を有し、かつこの有機層3が、含有するホール注入輸送性材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理されている構成の有機EL素子とした。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には熱溶融した有機層が隣接して形成され、かつこの熱溶融した有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理されている有機EL素子。

【請求項2】 前記熱溶融した有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する請求項1の有機EL素子。

【請求項3】 前記加熱処理温度は、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ である請求項1または2の有機EL素子。

【請求項4】 前記ホール注入輸送層の膜厚は、 $5\sim 100\text{nm}$ である請求項1～3のいずれかの有機EL素子。

【請求項5】 ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有する有機EL素子の製造方法であって、

前記ホール注入電極上に熱溶融有機層前駆体を形成した後、

この熱溶融有機層前駆体が含有する有機材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理を行い、

さらに発光機能を有する他の有機層、電子注入電極を順次成膜して有機EL素子を得る有機EL素子の製造方法。

【請求項6】 前記熱溶融有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する請求項5の有機EL素子。

【請求項7】 前記加熱処理温度は、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ である請求項5または6の有機EL素子の製造方法。

【請求項8】 前記ホール注入輸送層の膜厚が、 $5\sim 100\text{nm}$ である請求項5～6のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）素子に関し、詳しくは、有機化合物の薄膜に電界を印加して光を放出する素子に用いられる有機EL素子の薄膜構造に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL素子は、ガラス上に大面積で素子を形成できるため、ディスプレイ用等に研究開発が進められている。一般に有機EL素子は、ガラス基板上にITO等の透明電極を形成し、その上に有機アミン系のホール輸送層、電子導電性を示しかつ強い発光を示すたとえばAlq3材料からなる有機発光層を積層し、さらに、MgAgなどの仕事関数の小さい電極を形成し、基本素子としている。

【0003】このような有機EL素子を用いたディスプレイを製造する場合、量産工程においては、不良品率をいかに少なくするかが重要な課題である。すなわち、製造工程において有機層が不均一に積層されたり、電子注入電極等の機能性薄膜を積層する際に有機層にダメージ

を与えたり、逆に電子注入電極自体に不純物が混入したり、酸化したりして、いわゆる輝度ムラ、ドット欠陥等の不良や品質のバラツキを生じる場合がある。特に、電流リークの発生は重要な問題であり、逆方向への電流（リーク電流）があると、クロストロークや、輝度ムラ等の表示品質の低下を招き、さらには不要な素子の発熱などの発光に寄与しないエネルギー消費が起こり、発光効率が低下してしまう。

【0004】従来の有機EL素子は、ホール注入電極を除き有機層と電子注入電極の膜厚が $100\sim 200\text{nm}$ 程度である。このように薄い膜厚で発光することとは、ディスプレイとしては極めて優れた性能を発揮することができるが、有機層の成膜時にゴミ（微細な塵）が存在する場合、容易にリークを生じてしまう。すなわち、図3に示すように、ホール注入電極1成膜後に、ゴミ2が画素の表面に付着した場合、有機層3を蒸着法により成膜するとシャドーイング（shadowing）現象により、直進性のよい蒸着粒子はゴミの影の部分には付着せず、成膜された有機層3とゴミ2との間には、有機層3の成膜されない影の部分に隙間が生じる。

【0005】そして、図4に示すように、電子注入電極をスパッタ法で成膜すると、スパッタされた粒子4aは回り込み（throwing power）が良好であるため、影の部分にも回り込み、この部分にも電子注入電極4を形成してしまう。このため、ホール注入電極1と電子注入電極4とが、ゴミ2の影の部分では有機層3を介することなく直接接続され、リーク電流が流れることになる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】すなわち、上記目的は、以下の構成により達成される。

（1） ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には熱溶融した有機層が隣接して形成され、かつこの熱溶融した有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理されている有機EL素子。

（2） 前記熱溶融した有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する上記（1）の有機EL素子。

（3） 前記加熱処理温度は、 $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ である上記（1）または（2）の有機EL素子。

（4） 前記ホール注入輸送層の膜厚は、 $5\sim 100\text{nm}$ である上記（1）～（3）のいずれかの有機EL素子。

（5） ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有する有機EL素子

子の製造方法であって、前記ホール注入電極上に熱溶融有機層前駆体を形成した後、この熱溶融有機層前駆体が含有する有機材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理を行い、さらに発光機能を有する他の有機層、電子注入電極を順次成膜して有機EL素子を得る有機EL素子の製造方法。

(6) 前記熱溶融有機層は、ホール注入輸送性材料を含有する上記(5)の有機EL素子。

(7) 前記加熱処理温度は、 $100\sim 250^\circ\text{C}$ である上記(5)または(6)の有機EL素子の製造方法。

(8) 前記ホール注入輸送層の膜厚が、 $5\sim 100\text{nm}$ である上記(5)～(6)のいずれかの有機EL素子の製造方法。

【0008】

【作用】本発明者は、電流リークの発生のメカニズムについて研究を重ねた結果、主な原因の1つは、ゴミ(微細な塵)の存在が大きく関与していることを突き止めた。すなわち、ホール注入電極(ITO)上に付着したゴミがあると、このゴミの上から製膜される有機層の材料は、蒸着法などの回り込みの少ない製膜方法により形成される。ところが、有機層の上に製膜される電子注入層は、通常スパッタ法などにより形成されるため、回り込みが良好であり、有機層とゴミとの間に生じた隙間から進入してホール注入電極に達し、電子注入電極とホール注入電極とが短絡状態となる。

【0009】そこで、例えば図2のようにホール注入電極上に形成した有機層を含有する有機材料のガラス転移点以上の温度で加熱処理し、有機材料を流動化させることによりゴミ2を取り囲むようになり、ゴミ2に対して隙間の生じないようゴミ2を包み込むように有機層が再形成され、スパッタされた粒子4aが前記影の部分に入り込むことができなくなり、リーク電流の発生を防止できる。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の有機EL素子は、ホール注入電極と電子注入電極と、これらの電極間に発光機能に関与する有機層とを有し、前記ホール注入電極上には有機材料、好ましくは電荷注入輸送性材料を含有する熱溶融有機層を有し、かつこの熱溶融有機層が含有する好ましくは電荷注入輸送性材料である有機材料のガラス転移温度 T_g 以上で加熱処理されているものである。

【0011】このように、ホール注入電極上に形成された有機材料、好ましくは電荷注入輸送性材料を含有する有機層を加熱処理することにより、有機材料、好ましくは電荷注入輸送材料が溶融し、表面張力によりホール注入電極上に付着したゴミや異物の周りを取り囲むように流動して有機層を再形成する。このため、ホール注入電極上に付着したゴミなどの異物は、有機材料により取り囲まれるようになり、ホール注入電極と、電子注入電極との部分的短絡を防止することができる。

【0012】本発明の有機EL素子は、発光層とホール注入電極との間に熱溶融有機層として、好ましくは電荷輸送性材料を含有する有機層を有する。

【0013】電荷輸送性材料としては、後述するホール注入輸送性材料や電子注入輸送性材料等があるが、より好ましくはホール注入輸送性材料である。

【0014】ホール注入輸送性材料には、例えば、特開昭63-295695号公報、特開平2-191694号公報、特開平3-792号公報、特開平5-234681号公報、特開平5-239455号公報、特開平5-299174号公報、特開平7-126225号公報、特開平7-126226号公報、特開平8-100172号公報、EP0650955A1等に記載されている各種有機化合物を用いることができる。例えば、テトラアリールベンジジン化合物(トリアリールジアニミンないしトリフェニルジアニミン:TPD)、芳香族三級アニミン、ヒドラゾン誘導体、カルバゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、アミノ基を有するオキサジアゾール誘導体、ポリチオフェン等である。

【0015】電子注入輸送性材料は、トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(Alq_3)等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする有機金属錯体などのキノリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ペリレン誘導体、ピリジン誘導体、ピリミジン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノノン誘導体、ニトロ置換フルオレン誘導体等を用いることができる。

【0016】これらの化合物は、1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用するときは、別層にして積層したり、混合したりすればよい。

【0017】これらの物質のガラス転移温度 T_g は $60\sim 150^\circ\text{C}$ 程度であり、好ましくは $90\sim 130^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。

【0018】真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4}Pa 以下の真空度とし、蒸着速度は $0.01\sim 1\text{nm/sec}$ 程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0019】熱溶融有機層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ボートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0020】熱溶融有機層は、含有する有機材料のガラス転移温度 T_g 以上の温度で加熱処理される。 T_g 以上の温度で加熱処理を行うことにより、有機材料が流動化し、ホール注入電極上に付着しているゴミなどの異物を取り囲む。

【0021】加熱処理温度はホール注入輸送性材料のガ

ラス転移温度 T_g 以上であればよく、好ましくは、下地となる基板やレジスト、絶縁材料、フィルター材料等にダメージを与えない温度以下である。具体的には350℃以下、より好ましくは300℃以下である。さらには、100～250℃の温度範囲であることが好ましい。加熱温度が高すぎるとホール注入輸送性材料が変質してホール注入輸送機能が低下してくる。熱溶融有機層に有機材料を複数種類含有する場合の加熱温度は、含有する有機材料のうちで最も低いガラス転移温度 T_g 以上で行えばよい。少なくとも1種類以上の有機材料が流動化していればよいからである。

【0022】加熱処理の時間としては、特に限定されるものではないが、通常、5分～1時間程度である。加熱処理中の雰囲気としては、有機材料の劣化、変質を防止するため、酸素のない、例えば N_2 、Ar、あるいはこれらの不活性ガスの混合雰囲気中で行うことが好ましい。

【0023】熱溶融有機層を加熱処理した後、好ましくはさらに、発光機能に関与する有機層を形成する。この有機層には、発光機能を有する発光層が含まれる。また、発光層自体を熱溶融有機層としてもよい。

【0024】発光層は、少なくとも発光機能に関与する1種類、または2種類以上の有機化合物薄膜、またはその積層膜からなる。

【0025】発光層は、ホール（正孔）および電子の注入機能、それらの輸送機能、ホールと電子の再結合により励起子を生成させる機能を有する。発光層には、比較的電子的にニュートラルな化合物を用いることで、電子とホールを容易かつバランスよく注入・輸送することができる。

【0026】発光層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0027】有機EL素子の発光層には、発光機能を有する化合物である蛍光性物質を含有させる。このような蛍光性物質としては、例えば、特開昭63-264692号公報に開示されているような化合物、例えばキナクリドン、ルブレン、スチリル系色素等の化合物から選択される少なくとも1種が挙げられる。また、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム等の8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とする金属錯体色素などのキノリン誘導体、テトラフェニルブタジエン、アントラセン、ペリレン、コロネン、1,2-フタロペリノン誘導体等が挙げられる。さらには、特開平8-12600号公報（特願平6-110569号）に記載のフェニルアントラセン誘導体、特開平8-12969号公報（特願平6-114456号）に記載のテトラアリールエテン誘導体等を用いることができる。

【0028】また、それ自体で発光が可能なホスト物質と組み合わせて使用することが好ましく、ドープメント

しての使用が好ましい。このような場合の発光層における化合物の含有量は0.01～10体積%、さらには0.1～5体積%であることが好ましい。また、ルブレン系では0.01～20体積%程度が好ましい。ホスト物質と組み合わせて使用することによって、ホスト物質の発光波長特性を変化させることができ、長波長に移行した発光が可能になるとともに、素子の発光効率や安定性が向上する。

【0029】ホスト物質としては、キノリノラト錯体が好ましく、さらには8-キノリノールまたはその誘導体を配位子とするアルミニウム錯体が好ましい。このようなアルミニウム錯体としては、特開昭63-264692号、特開平3-255190号、特開平5-70733号、特開平5-258859号、特開平6-215874号等に記載されているものを挙げることができる。

【0030】具体的には、まず、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム、ビス（8-キノリノラト）マグネシウム、ビス（ベンゾ[f]-8-キノリノラト）亜鉛、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）アルミニウムオキシド、トリス（8-キノリノラト）インジウム、トリス（5-メチル-8-キノリノラト）アルミニウム、8-キノリノラトリチウム、トリス（5-クロロ-8-キノリノラト）ガリウム、ビス（5-クロロ-8-キノリノラト）カルシウム、5,7-ジクロロ-8-キノリノラトアルミニウム、トリス（5,7-ジブromo-8-ヒドロキシキノリノラト）アルミニウム、ポリ[亜鉛(II)-ビス（8-ヒドロキシ-5-キノリニル）メタン]等がある。

【0031】また、8-キノリノールまたはその誘導体のほかに他の配位子を有するアルミニウム錯体であってもよく、このようなものとしては、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（フェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-クレゾラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（オルト-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（メタ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（パラ-フェニルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,3-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（2,6-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,4-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジメチルフェノラト）アルミニウム(III)、ビス（2-メチル-8-キノリノラト）（3,5-ジ-tert-ブチル

フェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 6-ジフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 4, 6-トリフェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 6-トリメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノラト) アルミニウム(II)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(1-ナフトラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(II)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(オルト-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(メタ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジメチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト)(3, 5-ジ-tert-ブチルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-エチル-8-キノリノラト)(パラ-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシ-8-キノリノラト)(パラ-フェニルフェノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-シアノ-8-キノリノラト)(オルト-クレゾラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-6-トリフルオロメチル-8-キノリノラト)(2-ナフトラト) アルミニウム(III) 等がある。

【0032】このほか、ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2, 4-ジメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(4-エチル-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-4-メトキシキノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)、ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III)- μ -オキソ-ビス(2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラト) アルミニウム(III) 等であってもよい。

【0033】このほかのホスト物質としては、特開平8-12600号公報(特願平6-110569号)に記

載のフェニルアントラセン誘導体や特開平8-12969号公報(特願平6-114456号)に記載のテトラアリールエテン誘導体なども好ましい。

【0034】発光層は電子注入輸送層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス(8-キノリノラト) アルミニウム等を使用することが好ましい。これらの蛍光性物質を蒸着すればよい。

【0035】また、発光層は、必要に応じて、少なくとも1種のホール注入輸送性化合物と少なくとも1種の電子注入輸送性化合物との混合層とすることも好ましく、さらにはこの混合層中にドーパントを含有させることが好ましい。このような混合層における化合物の含有量は、0.01~20体積%、さらには0.1~15体積%とすることが好ましい。

【0036】混合層では、キャリアのホッピング伝導パスができるため、各キャリアは極性的に有利な物質中を移動し、逆の極性のキャリア注入は起こりにくくなるため、有機化合物がダメージを受けにくくなり、素子寿命がのびるという利点がある。また、前述のドーパントをこのような混合層に含有させることにより、混合層自体のもつ発光波長特性を変化させることができ、発光波長を長波長に移行させることができるとともに、発光強度を高め、素子の安定性を向上させることもできる。

【0037】混合層に用いられるホール注入輸送性化合物および電子注入輸送性化合物は、各々、後述のホール注入輸送性の化合物および電子注入輸送性の化合物の中から選択すればよい。

【0038】電子注入輸送性の化合物としては、キノリン誘導体、さらには8-キノリノールないしその誘導体を配位子とする金属錯体、特にトリス(8-キノリノラト) アルミニウム(A1q3)を用いることが好ましい。また、上記のフェニルアントラセン誘導体、テトラアリールエテン誘導体を用いるのも好ましい。

【0039】ホール注入輸送性の化合物としては、強い蛍光を持ったアミン誘導体、例えば上記のホール輸送材料であるトリフェニルジアミン誘導体、さらにはスチリルアミン誘導体、芳香族縮合環を持つアミン誘導体を用いるのが好ましい。

【0040】この場合の混合比は、それぞれのキャリア移動度とキャリア濃度によるが、一般的には、ホール注入輸送性化合物の化合物/電子注入輸送機能を有する化合物の重量比が、1/99~99/1、さらに好ましくは10/90~90/10、特に好ましくは20/80~80/20程度となるようにすることが好ましい。

【0041】また、混合層の厚さは、分子層一層に相当する厚み以上で、有機化合物層の膜厚未満とすることが好ましい。具体的には1~85nmとすることが好ましく、さらには5~60nm、特に5~50nmとすることが好ましい。

【0042】また、混合層の形成方法としては、異なる

蒸着源より蒸発させる共蒸着が好ましいが、蒸気圧（蒸発温度）が同程度あるいは非常に近い場合には、予め同じ蒸着ボード内で混合させておき、蒸着することもできる。混合層は化合物同士が均一に混合している方が好ましいが、場合によっては、化合物が島状に存在するものであってもよい。発光層は、一般的には、有機蛍光物質を蒸着するか、あるいは、樹脂バインダー中に分散させてコーティングすることにより、発光層を所定の厚さに形成する。

【0043】有機材料からなる電子注入輸送層には、上記の電子注入輸送性材料を用いることが好ましい。

【0044】電子注入輸送層は発光層を兼ねたものであってもよく、このような場合はトリス（8-キノリノラト）アルミニウム等を使用することが好ましい。電子注入層の形成は、発光層と同様に、蒸着等によればよい。

【0045】有機の電子注入輸送層の厚さは、特に制限されるものではなく、形成方法によっても異なるが、通常5～500nm程度、特に10～300nmとすることが好ましい。

【0046】発光層、電子注入輸送層の形成には、均質な薄膜が形成できることから、真空蒸着法を用いることが好ましい。真空蒸着の条件は特に限定されないが、 10^{-4} Pa以下の真空度とし、蒸着速度は0.01～1nm/sec程度とすることが好ましい。また、真空中で連続して各層を形成することが好ましい。真空中で連続して形成すれば、各層の界面に不純物が吸着することを防げるため、高特性が得られる。また、素子の駆動電圧を低くしたり、ダークスポットの発生・成長を抑制したりすることができる。

【0047】これら各層の形成に真空蒸着法を用いる場合において、1層に複数の化合物を含有させる場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して共蒸着することが好ましい。

【0048】真空蒸着法を用いた場合、アモルファス状態または結晶粒径が0.2 μ m以下の均質な薄膜が得られる。結晶粒径が0.2 μ mを超えていると、不均一な発光となり、素子の駆動電圧を高くしなければならず、電子、ホール注入効率も著しく低下する。

【0049】ホール注入電極材料は、ホール注入層等へホールを効率よく注入することのできるものが好ましく、仕事関数4.5eV～5.5eVの物質が好ましい。具体的には、錫ドーパ酸化インジウム（ITO）、亜鉛ドーパ酸化インジウム（IZO）、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、酸化スズ（ SnO_2 ）および酸化亜鉛（ ZnO ）のいずれかを主組成としたものが好ましい。これらの酸化物はその化学量論組成から多少偏倚していてもよい。 In_2O_3 に対する SnO_2 の混合比は、1～20wt%、さらには5～12wt%が好ましい。また、IZOでの In_2O_3 に対する ZnO の混合比は、通常、12～32wt%程度である。

【0050】ホール注入電極は、仕事関数を調整するため、酸化シリコン（ SiO_2 ）を含有していてもよい。酸化シリコン（ SiO_2 ）の含有量は、ITOに対する SiO_2 のmol比で0.5～10%程度が好ましい。 SiO_2 を含有することにより、ITOの仕事関数が増大する。

【0051】光を取り出す側の電極は、発光波長帯域、通常400～700nm、特に各発光光に対する光透過率が50%以上、さらには80%以上、特に90%以上であることが好ましい。透過率が低くなりすぎると、発光層からの発光自体が減衰され、発光素子として必要な輝度を得難くなってくる。

【0052】電極の厚さは、50～500nm、特に50～300nmの範囲が好ましい。また、その上限は特に制限はないが、あまり厚いと透過率の低下や剥離などの心配が生じる。厚さが薄すぎると、十分な効果が得られず、製造時の膜強度等の点でも問題がある。

【0053】陰電極は、有機の電子注入輸送層等との組み合わせにおいては電子注入性を有する電極として必要に応じて下記のものを用いることができる。例えば、K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn、Zr等の金属元素単体、または安定性を向上させるためにそれらを含む2成分、3成分の合金系、例えばAg・Mg（Ag：0.1～50at%）、Al・Li（Li：0.01～14at%）、In・Mg（Mg：50～80at%）、Al・Ca（Ca：0.01～20at%）等が挙げられる。

【0054】陰電極薄膜の厚さは、電子注入を十分行える一定以上の厚さとすれば良く、0.1nm以上、好ましくは0.5nm以上、特に1nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は1～500nm程度とすればよい。

【0055】陰電極（電子注入電極）は、下記の高抵抗の無機電子注入輸送層との組み合わせでは、低仕事関数で電子注入性を有している必要がないため、特に限定される必要はなく、通常金属を用いることができる。なかでも、導電率や扱い易さの点で、Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、PdおよびNi、特にAl、Agから選択される1種または2種等の金属元素が好ましい。

【0056】これら陰電極薄膜の厚さは、電子を無機絶縁性電子注入輸送層に与えることのできる一定以上の厚さとすれば良く、50nm以上、好ましくは100nm以上とすればよい。また、その上限値には特に制限はないが、通常膜厚は50～500nm程度とすればよい。

【0057】陰電極と保護層とを併せた全体の厚さとしては、特に制限はないが、通常50～500nm程度とすればよい。

【0058】本発明の有機EL素子は、有機の電子注入輸送層に代えて、高抵抗の無機電子注入輸送層を有して

もよい。

【0059】このように、電子の導通パスを有し、ホールをブロックできる高抵抗の無機電子注入輸送層を発光層と陰電極との間に配置することで、発光層へ電子を効率よく注入することができ、発光効率が向上するとともに駆動電圧が低下する。

【0060】この高抵抗の無機電子注入輸送層は、第1成分として仕事関数4eV以下であって、アルカリ金属元素、およびアルカリ土類金属元素、およびランタノイド系元素から選択される1種以上の酸化物と、第2成分として仕事関数3～5eVの金属の1種以上とを含有するものである。

【0061】また、好ましくは高抵抗の無機電子注入輸送層の第2成分を、全成分に対して0.2～40 mol%含有させて導電パスを形成することにより、電子注入電極から発光層側の有機層へ効率よく電子を注入することができる。しかも、有機層から電子注入電極側へのホールの移動を抑制することができ、発光層でのホールと電子との再結合を効率よく行わせることができる。また、無機材料の有するメリットと、有機材料の有するメリットとを併せもった有機EL素子とすることができる。本発明の有機EL素子は、従来の有機電子注入輸送層を有する素子と同等かそれ以上の輝度が得られ、しかも、耐熱性、耐候性が高いので従来のものよりも寿命が長く、リークやダークスポットの発生も少ない。また、比較的高価な有機物質ばかりではなく、安価で入手しやすく製造が容易な無機材料も用いることで、製造コストを低減することもできる。

【0062】高抵抗の無機電子注入輸送層は、その抵抗率が好ましくは $1 \sim 1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 、特に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である。高抵抗の無機電子注入輸送層の抵抗率を上記範囲とすることにより、高い電子ブロック性を維持したまま電子注入効率を飛躍的に向上させることができる。高抵抗の無機電子輸送層の抵抗率は、シート抵抗と膜厚からも求めることができる。

【0063】高抵抗の無機電子注入輸送層は、好ましくは第1成分として仕事関数4eV以下、より好ましくは1～4eVであって、好ましくはLi, Na, K, Rb, CsおよびFrから選択される1種以上のアルカリ金属元素、または、好ましくはMg, CaおよびSrから選択される1種以上のアルカリ土類金属元素、または、好ましくはLaおよびCeから選択される1種以上のランタノイド系元素のいずれかの酸化物を含有する。これらのなかでも、特に酸化リチウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化セリウムが好ましい。これらを混合して用いる場合の混合比は任意である。また、これらの混合物中には酸化リチウムが Li_2O 換算で、50 mol%以上含有されていることが好ましい。

【0064】高抵抗の無機電子注入輸送層は、さらに第2成分としてZn, Sn, V, Ru, SmおよびInか

ら選択される1種以上の元素を含有する。この場合の第2成分の含有量は、好ましくは0.2～40 mol%、より好ましくは1～20 mol%である。含有量がこれより少ないと電子注入機能が低下し、含有量がこれを超えるとホールブロック機能が低下してくる。2種以上を併用する場合、合計の含有量は上記の範囲にすることが好ましい。第2成分は金属元素の状態でも、酸化物の状態であってもよい。

【0065】高抵抗である第1成分中に導電性（低抵抗）の第2成分を含有させることにより、絶縁性物質中に導電物質が島状に存在するようになり、電子注入のためのホッピングパスが形成されるものと考えられる。

【0066】上記第1成分の酸化物は通常化学量論組成（stoichiometric composition）であるが、これから多少偏倚して非化学量論的組成（non-stoichiometry）となってもよい。また、第2成分も、通常、酸化物として存在するが、この酸化物も同様である。

【0067】高抵抗の無機電子輸送層には、他に、不純物として、Hやスパッタガスに用いるNe、Ar、Kr、Xe等を合計5at%以下含有していてもよい。

【0068】なお、高抵抗の無機電子輸送層全体の平均値としてこのような組成であれば、均一でなくてもよく、膜厚方向に濃度勾配を有する構造としてもよい。

【0069】高抵抗の無機電子輸送層は、通常、非晶質状態である。

【0070】高抵抗の無機電子輸送層の膜厚としては、好ましくは0.2～30nm、特に0.2～10nm程度が好ましい。電子注入層がこれより薄くても厚くても、電子注入層としての機能を十分に発揮できなくなってくる。

【0071】上記の高抵抗の無機電子輸送層の製造方法としては、スパッタ法、蒸着法などの各種の物理的または化学的な薄膜形成方法などが考えられるが、スパッタ法が好ましい。なかでも、上記第1成分と第2成分のターゲットを別個にスパッタする多元スパッタが好ましい。多元スパッタにすることで、それぞれのターゲットに好適なスパッタ法を用いることができる。また、1元スパッタとする場合には、第1成分と第2成分の混合ターゲットを用いてもよい。

【0072】高抵抗の無機電子輸送層をスパッタ法で形成する場合、スパッタ時のスパッタガスの圧力は、0.1～1Paの範囲が好ましい。スパッタガスは、通常のスパッタ装置に使用される不活性ガス、例えばAr, Ne, Xe, Kr等が使用できる。また、必要により N_2 を用いてもよい。スパッタ時の雰囲気としては、上記スパッタガスに加え O_2 を1～99%程度混合して反応性スパッタを行ってもよい。

【0073】スパッタ法としてはRF電源を用いた高周波スパッタ法や、DCスパッタ法等が使用できる。スパッタ装置の電力としては、好ましくはRFスパッタで

0.1~10W/cm² の範囲が好ましく、成膜レートは0.5~10nm/min、特に1~5nm/min の範囲が好ましい。

【0074】成膜時の基板温度としては、室温(25℃)~150℃程度である。

【0075】さらに、素子の有機層や電極の劣化を防ぐために、素子を封止板等により封止することが好ましい。封止板は、湿気の浸入を防ぐために、接着性樹脂層を用いて、封止板を接着し密封する。封止ガスは、Ar、He、N₂等の不活性ガス等が好ましい。また、この封止ガスの水分含有量は、100ppm以下、より好ましくは10ppm以下、特に1ppm以下であることが好ましい。この水分含有量に下限値は特にないが、通常0.1ppm程度である。

【0076】封止板の材料としては、好ましくは平板状であって、ガラスや石英、樹脂等の透明ないし半透明材料が挙げられるが、特にガラスが好ましい。このようなガラス材として、コストの面からアルカリガラスが好ましいが、この他、ソーダ石灰ガラス、鉛アルカリガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸ガラス、シリカガラス等のガラス組成のものも好ましい。特に、ソーダガラスで、表面処理の無いガラス材が安価に使用でき、好ましい。封止板としては、ガラス板以外にも、金属板、プラスチック板等を用いることもできる。

【0077】封止板は、スペーサーを用いて高さを調整し、所望の高さに保持してもよい。スペーサーの材料としては、樹脂ビーズ、シリカビーズ、ガラスビーズ、ガラスファイバー等が挙げられ、特にガラスビーズ等が好ましい。

【0078】なお、封止板に凹部を形成した場合には、スペーサーは使用しても、使用しなくてもよい。使用する場合は好ましい大きさとしては、前記範囲でよいが、特に2~8μmの範囲が好ましい。

【0079】接着剤としては、安定した接着強度が保て、気密性が良好なものであれば特に限定されるものではないが、カチオン硬化タイプの紫外線硬化型エポキシ樹脂接着剤を用いることが好ましい。

【0080】本発明において、有機EL構造体を形成する基板としては、非晶質基板たとえばガラス、石英など、結晶基板たとえばSi、GaAs、ZnSe、ZnS、GaP、InPなどがあげられ、またこれらの結晶基板に結晶質、非晶質あるいは金属のバッファ層を形成した基板も用いることができる。また金属基板としては、Mo、Al、Pt、Ir、Au、Pdなどを用いることができ、好ましくはガラス基板が用いられる。基板は、光取り出し側となる場合、上記電極と同様な光透過性を有することが好ましい。

【0081】さらに、本発明素子を、平面上に多数並べてもよい。平面上に並べられたそれぞれの素子の発光色を変えて、カラーのディスプレイにすることができる。

【0082】基板に色フィルター膜や蛍光性物質を含む色変換膜、あるいは誘電体反射膜を用いて発光色をコントロールしてもよい。

【0083】色フィルター膜には、液晶ディスプレイ等で用いられているカラーフィルターを用いればよいが、有機EL素子の発光する光に合わせてカラーフィルターの特性を調整し、取り出し効率・色純度を最適化すればよい。

【0084】また、EL素子材料や蛍光変換層が光吸収するような短波長の外光をカットできるカラーフィルターを用いれば、素子の耐光性・表示のコントラストも向上する。

【0085】また、誘電体多層膜のような光学薄膜を用いてカラーフィルターの代わりにしても良い。

【0086】蛍光変換フィルター膜は、EL発光の光を吸収し、蛍光変換膜中の蛍光体から光を放出させることで、発光色の色変換を行うものであるが、組成としては、バインダー、蛍光材料、光吸収材料の三つから形成される。

【0087】蛍光材料は、基本的には蛍光量子収率が高いものを用いれば良く、EL発光波長域に吸収が強いことが望ましい。実際には、レーザー色素などが適しており、ローダミン系化合物・ペリレン系化合物・シアニン系化合物・フタロシアニン系化合物(サブフタロシアニン等も含む)ナフタロイミド系化合物・縮合環炭化水素系化合物・縮合複素環系化合物・スチリル系化合物・クマリン系化合物等を用いればよい。

【0088】バインダーは、基本的に蛍光を消光しないような材料を選べば良く、フォトリソグラフィ・印刷等で微細なパターンニングが出来るようなものが好ましい。また、基板上にホール注入電極と接する状態で形成される場合、ホール注入電極(ITO、IZO)の成膜時にダメージを受けないような材料が好ましい。

【0089】光吸収材料は、蛍光材料の光吸収が足りない場合に用いるが、必要のない場合は用いなくても良い。また、光吸収材料は、蛍光性材料の蛍光を消光しないような材料を選べば良い。

【0090】本発明の有機EL素子は、通常、直流駆動型、パルス駆動型のEL素子として用いられるが、交流駆動とすることもできる。印加電圧は、通常、2~30V程度とされる。

【0091】本発明の有機EL素子は、例えば図1に示すように、基板1/ホール注入電極2/ホール注入輸送層3/発光層4/電子注入輸送層5/陰電極(電子注入電極)6/保護層とが順次積層された構成とすることができる。図1において、ホール注入電極2と陰電極7の間には、駆動電源Eが接続されている。

【0092】また、上記発明の素子は、膜厚方向に多段に重ねてもよい。このような素子構造により、発光色の色調調整や多色化を行うこともできる。

【0093】本発明の有機EL素子は、ディスプレイとしての応用の他、例えばメモリ読み出し／書き込み等に利用される光ピックアップ、光通信の伝送路中における中継装置、フォトカプラ等、種々の光応用デバイスに用いることができる。

【0094】

【実施例】＜実施例1＞ガラス基板上に、ITO透明電極（ホール注入電極）を膜厚85nmで64ドット×7ラインの画素（一画素当たり280×280 μ m）を構成するよう成膜、パターニングした。次いで、パターニングされたホール注入電極が形成された基板を、中性洗剤、アセトン、エタノールを用いて超音波洗浄し、煮沸エタノール中から引き上げて乾燥した。次いで、表面をUV/O₃洗浄した後、真空蒸着装置の基板ホルダーに固定して、槽内を1×10⁻⁴Pa以下まで減圧した。

【0095】次いで、蒸着法により、4, 4', 4"-トリス（-N-（3-メチルフェニル）-N-フェニルアミノ）トリフェニルアミン（m-MTDA）：Tg=76℃）を蒸着速度0.1nm/secで55nmの厚さに蒸着してホール注入層を形成した。

【0096】次いで、ホール注入層が形成された基板を120℃で10分間加熱処理した。

【0097】さらに、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD：Tg=95℃）を蒸着速度0.1nm/secで20nmの厚さに蒸着してホール輸送層を形成した。

【0098】さらに、減圧を保ったまま、N, N', N'-テトラキス（m-ビフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）と、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）と、ルブレンを、全体の蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、発光層とした。TPD：Alq3=1：1（重量比）、この混合物に対してルブレンを5体積%ドープした。

【0099】さらに、減圧を保ったまま、トリス（8-キノリノラト）アルミニウム（Alq3）を蒸着速度0.2nm/secとして40nmの厚さに蒸着し、電子注入輸送層とした。

【0100】次いで、減圧を保ったまま、AlLi（Li：7at%）を1nmの厚さに蒸着し、続けてAlを200nmの厚さに蒸着し、電子注入電極および補助電極の陰電極とした。

【0101】最後にガラス封止して有機EL素子を得た。また比較サンプルとして、ホール注入層、ホール輸送層を加熱処理しないサンプルを作製した。

【0102】このようにして得られた有機EL素子サンプルを10サンプル用意し、これらのサンプルの各ドット間、ライン間について絶縁抵抗を測定し、リーク箇所

の有無を調べた。なお、200M Ω 以下をリーク発生とした。その結果、本発明サンプルでは、リークの生じた画素は64×7×10=4480個中、2箇所とリーク発生率は0.26%以下であった。一方、比較サンプルでは64×7×10=4480個中、500箇所とリーク発生率は11%以上であった。

【0103】＜実施例2＞実施例1において、MTDATAを形成することなく、N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニル（TPD）のみを用いてホール注入輸送層とし、加熱処理を行った素子、また、上記N, N'-ジフェニル-N, N'-m-トリル-4, 4'-ジアミノ-1, 1'-ビフェニルに代えてN, N'-ビス（m-メチルフェニル）-N, N'-ジフェニル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミンを用い、加熱処理を行った素子、また、ホール注入輸送層兼発光層としてN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス〔N-フェニル-N-4-トリル（4-アミノフェニル）〕ベンジジン（ATP34）またはルブレンを、これを加熱処理した素子を作製し、実施例1と同様に評価したところ、実施例1と同様に、リークの発生を抑制できることがわかった。

【0104】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、電極間の部分的なショート、あるいは近似的なショート状態を防止し、リーク電流の発生による誤発光、表示ムラの生じない高品位で歩留まりのよい有機EL素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機EL素子の基本構成を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

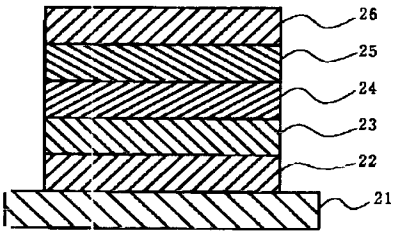
【図3】従来の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

【図4】従来の有機EL素子のホール注入電極上に形成された有機層とゴミとの関係を示した概略断面図である。

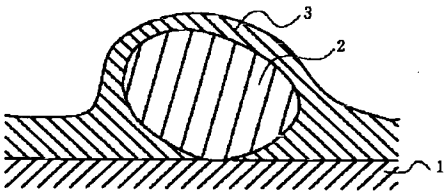
【符号の説明】

- 21 基板
- 22 ホール注入電極
- 23 有機ホール注入層
- 24 無機絶縁性ホール輸送層
- 25 発光層
- 26 電子注入輸送層
- 27 陰電極（電子注入電極）

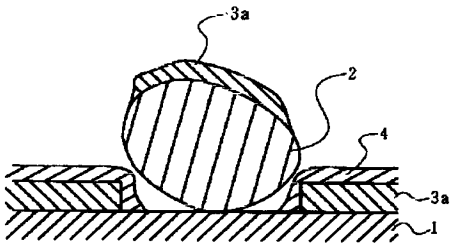
【図1】



【図2】



【図4】



【図3】

